

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-266902

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

G02B 1/10

(21)Application number : 11-074055

(71)Applicant : INAX CORP

(22)Date of filing : 18.03.1999

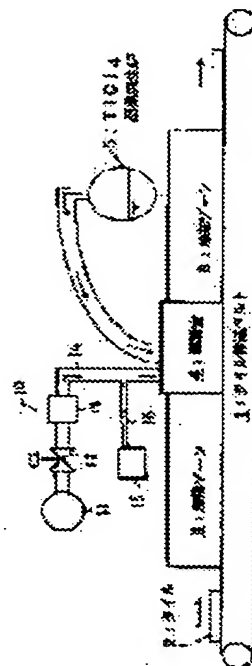
(72)Inventor : BABA TOSHIKI
 KATO HIROMICHI
 SHINKAI SEIJI
 NISHIYAMA HIDEYUKI
 MORI TOSHIKATSU
 ONUKI TORU

(54) MANUFACTURE OF PHOTOCATALYST TILE AND DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a high-activity photocatalyst film having a large film thickness with a high deposition rate on a tile surface.

SOLUTION: After a tile 2 is heated in a heating zone 3, TiO_2 generated by hydrolysis of TiCl_4 vapor is deposited on the tile surface, in a vapor deposition chamber 4 where TiCl_4 vapor generated in a TiCl_4 vapor generating furnace 5 is introduced, to form a TiO_2 film on the tile surface. Air is supplied into the vapor deposition chamber 4 by an air pump 11. As the need arises, a steam generator 15 is operated and steam is added to the air.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-266902

(P2000-266902A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 B 1/10

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10

テマコード* (参考)

Z 2 K 0 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-74055

(22) 出願日 平成11年3月18日 (1999.3.18)

(71) 出願人 000000479

株式会社イナックス

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地

(72) 発明者 馬場 俊明

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72) 発明者 加藤 博道

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

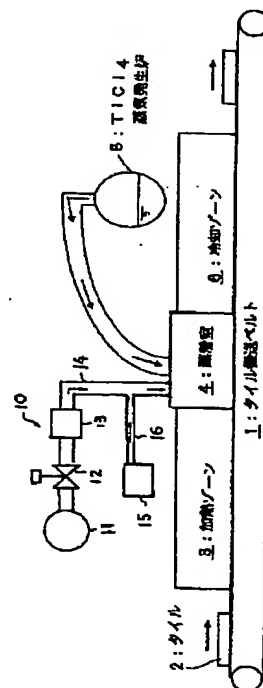
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒タイルの製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 タイル表面に膜厚の大きな高活性光触媒性被膜を高成膜速度にて形成する。

【解決手段】 タイル2を加熱ゾーン3で加熱した後、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉5で発生させた $TiCl_4$ 蒸気が導入される蒸着室4にて、 $TiCl_4$ 蒸気の加水分解で生じた TiO_2 をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に TiO_2 被膜を形成する。この蒸着室4へエアポンプ11によって空気を供給する。必要に応じ、水蒸気発生器15を作動させて水蒸気を空気に添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $TiCl_4$ 蒸気が導入される蒸着室にて、該 $TiCl_4$ 蒸気の加水分解で生じた TiO_2 をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に TiO_2 を含む被膜を形成する光触媒タイルの製造方法において、

該蒸着室内に空気を供給することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項2】 請求項1において、該蒸着室内に供給される空気に水蒸気を添加することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、蒸着により形成された TiO_2 被膜を更に500～900℃で焼成することを特徴とする光触媒タイルの製造方法。

【請求項4】 $TiCl_4$ 蒸気の発生手段と、該手段から $TiCl_4$ が導入される蒸着室とを有する光触媒タイルの製造装置において、

該蒸着室内に空気を供給する手段を設けたことを特徴とする光触媒タイルの製造装置。

【請求項5】 請求項4において、前記空気供給手段から蒸着室に供給される空気に水蒸気を添加する手段を設けたことを特徴とする光触媒タイルの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光触媒タイル及びその製造方法に係り、特に、タイル表面に光触媒機能を有する被膜（以下「光触媒性被膜」と称す場合がある。）を化学的蒸着法（CVD）により製造する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、鏡やレンズ、板ガラス等の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止することを目的として、或いは、建材や機械装置或いは各種物品の表面を高度に親水化することにより、表面の汚れを防止し、表面の自己浄化（セルフクリーニング）機能を付与すると共に、汚れを落とし易くして清掃を容易にするために、基材表面に光触媒性チタニア（ TiO_2 ）等の光触媒性被膜を形成することが行われている（特開平9-241038号公報、国際公開WO96/29375、特開昭61-83106号公報）。光触媒性チタニア等の光触媒機能を有する物質は、光励起による親水化効果で基材表面を高度に親水化し、水滴の形成を防止して、光の散乱による曇りを防止する。また、親油性成分を多く含む汚れが付着し難くなると共に、表面の自己浄化及び作用が得られ、付着した汚れも落ち易くなる。また、光触媒効果で NO_x や SO_x 或いは有機物の分解が促進されることによっても上記効果が高められる。

【0003】従来においては TiO_2 等の光触媒性被膜は、100～800nm（特開平9-241038号公

報）或いは、約0.2 μm 以下（国際公開WO96/29375）といった薄膜に形成されている。このような光触媒機能を有する膜の形成方法として、特開平9-241038号公報及び国際公開WO96/29375には、 TiO_2 粒子を含む懸濁液の塗布、焼成によるソルゲル法が記載されている。

【0004】また、特開昭61-83106号公報には、被膜形成法としてCVDが記載されている。タイル表面にCVDにより TiO_2 被膜を形成する場合、一般的には、図2に示す如く、タイル搬送ベルト1上にタイル2を載せ、加熱ゾーン3に搬送して加熱した後、 $TiCl_4$ （四塩化チタン）蒸気発生炉5で発生させた $TiCl_4$ 蒸気が導入される蒸着室4に搬送し、蒸着室4内で下記式の加水分解反応で生じた TiO_2 をタイル表面に蒸着させ、その後、冷却ゾーン6で冷却することにより成膜が行われる。

【0005】 $TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4HCl$
このようなCVDによる TiO_2 被膜の形成に当り、従来では加熱ゾーンの温度は300～500℃、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉の温度は35℃程度とされ、0.08 μm 程度の厚さの TiO_2 被膜が形成されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のソルゲル法による成膜では均一な膜を形成することが困難である。CVD法によれば均一な膜を形成することができるが、従来のCVD条件では被膜を目的厚さに形成できないことがあった。

【0007】即ち、上記の反応式の左辺の H_2O は空気（大気）中の水分であるが、冬期など空気が乾燥しているときには H_2O の供給が不十分となり、 TiO_2 の生成速度が小さくなりがちである。また、要求厚さの TiO_2 被膜を得るために、高濃度の $TiCl_4$ ガスを導入したり、蒸着室滞留時間を長くしたりすると、生成した TiO_2 被膜の光触媒活性は低下してしまいがちであった。

【0008】本発明は上記従来の問題を解決し、タイル表面に所定厚さの高活性な光触媒性被膜を形成することができる光触媒タイルのCVD法による製造方法とそのための装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の光触媒タイルの製造方法は、 $TiCl_4$ 蒸気が導入される蒸着室にて、該 $TiCl_4$ 蒸気の加水分解で生じた TiO_2 をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面に TiO_2 を含む被膜を形成する光触媒タイルの製造方法において、該蒸着室内に空気を供給するものである。

【0010】また、本発明の光触媒タイルの製造装置は、 $TiCl_4$ 蒸気の発生手段と、該手段から $TiCl_4$ が導入される蒸着室とを有する光触媒タイルの製造装置において、該蒸着室内に空気を供給する手段を設けたものである。

【0011】かかる光触媒タイルの製造方法及び装置によると、蒸着室内に空気を供給することにより該空気中の水分を蒸着室内において $TiCl_4$ の加水分解反応に関与させることができ、 TiO_2 の生成速度を大きくし、 TiO_2 をより高活性にすることができる。この場合、必要に応じ、この空気に水蒸気を添加することにより、 TiO_2 の生成速度をさらに大きく、さらに高活性にすることができる。

【0012】なお、蒸着により形成された TiO_2 被膜を $500\sim 900^\circ C$ で焼成（結晶化アニール）することにより、被膜中の TiO_2 結晶相を更に増加させることにより、光触媒性能をより一層高めることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0014】本発明において、タイル表面に形成する光触媒性被膜の光触媒機能を有する TiO_2 は、 ZrO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 $SrTiO_3$ 、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 等の金属酸化物を含有していても良い。

【0015】本発明においては、このような光触媒性被膜を $0.8\mu m$ より厚い被膜に形成するのが好ましい。光触媒性被膜の厚みが $0.8\mu m$ 以下では干渉による虹彩の問題があり、また、十分な光触媒効果を得ることができない。この光触媒性被膜が過度に厚いと被膜形成コストが高騰するため、光触媒性被膜の厚みは $0.8\mu m$ より大きく $2\mu m$ 以下、特に $0.8\sim 1.2\mu m$ とするのが好ましい。

【0016】本発明では、下記のような好適なCVD条件を採用することが好ましい。

【0017】① 加熱ゾーン3の温度

従来法では加熱ゾーン3の温度は $300\sim 500^\circ C$ とされていたが、本発明では、 $0.8\mu m$ より厚い厚膜の TiO_2 被膜を形成するために、この加熱ゾーン3の温度を $500\sim 700^\circ C$ とするのが好ましい。このように、タイル2の予熱温度を高めることにより、厚膜の TiO_2 被膜を形成することが可能となる。

【0018】② $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度

従来法では、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度は $35^\circ C$ 程度とされているが、本発明では、 $0.8\mu m$ より厚い厚膜の TiO_2 被膜を形成するために、この $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度は $45^\circ C$ 以上、特に $50\sim 70^\circ C$ とするのが好ましい。このように、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度を高めることにより、大量の $TiCl_4$ 蒸気を発生させて膜厚の厚い TiO_2 被膜を形成することができる。

【0019】③ 蒸着室4内への空気供給

蒸着室4では、雰囲気中の湿気により加水分解が進行するが、この蒸着室の湿度が低く、加水分解のための水分が不足する場合には、蒸着室内に空気を供給する。このためには、図1のように、エアポンプ11、流量調節弁

12、流量計13、ダクト14等よりなる空気供給装置10を設置すれば良い。また、このダクト14に水蒸気発生器15からの水蒸気を導くダクト16を接続し、蒸着室4への供給空気に水蒸気を添加するようにしても良い。

【0020】大気中の湿度を計測し、エアポンプ11や水蒸気発生器15を制御しても良い。

【0021】形成される TiO_2 蒸着膜の膜厚は、蒸着室4の滞留時間を調節したり、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度を調節して $TiCl_4$ 蒸着量を増減することによっても調節することができる。

【0022】なお、その他のCVD条件は次のような条件を採用するのが好ましい。

【0023】

| | |
|------------|--------------------------------|
| 加熱ゾーンの滞留時間 | : $15\sim 30$ 分 |
| 蒸着室の雰囲気圧力 | : 大気圧 |
| 蒸着室の温度 | : $150\sim 250^\circ C$ |
| 冷却ゾーンの冷却速度 | : $30\sim 40^\circ C/\text{分}$ |

このようなCVD法により TiO_2 蒸着膜を形成した後は、形成された TiO_2 蒸着膜を $500\sim 900^\circ C$ で焼成して結晶化アニール処理するのが好ましい。このような結晶化アニール処理を行うことにより、 TiO_2 結晶相を更に増加させて TiO_2 光触媒性被膜の光触媒性能を高めることができる。

【0024】なお、CVD法による TiO_2 蒸着膜の形成に当り、 $TiCl_4$ と共に、 $SiCl_4$ （四塩化珪素）や $SnCl_4$ （四塩化錫）等の他の蒸着原料を併用することにより、 TiO_2-SiO_2 又は TiO_2-SnO_2 等の複合光触媒性被膜を形成することができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0026】実施例1～3

図1に示すCVD法により、下記CVD条件でタイル表面に TiO_2 蒸着膜を形成し、形成された TiO_2 蒸着膜を $600^\circ C$ で1時間焼成して結晶化アニール処理することにより、表1に示す厚さの TiO_2 光触媒性被膜を形成した。なお、蒸着室滞留時間は、実施例1では40秒、実施例2では60秒、実施例3では80秒とした。

【0027】

| | |
|--------------------|-----------------|
| 加熱ゾーン3の滞留時間 | : 20分 |
| 蒸着室4の容積 | : $2m^3$ |
| 蒸着室4の雰囲気 | : 大気 |
| 蒸着室4の雰囲気圧力 | : 大気圧 |
| 蒸着室4の温度 | : $200^\circ C$ |
| $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度 | : $60^\circ C$ |
| $TiCl_4$ の供給速度 | : $1kg/Hr$ |
| 大気温度 | : $20^\circ C$ |
| 大気湿度 | : 50RH% |
| 空気供給量 | : $20Nm^3/Hr$ |

冷却ゾーン6の冷却速度 : 30°C/秒

実施例4～6

蒸着室4へ供給される空気に対し0.4kg/Hrの割合で水蒸気を添加したこと以外は実施例1～3と同様にしてTiO₂被膜を形成した。被膜の膜厚を表1に示す。

【0028】比較例1～3

蒸着室4への空気供給を行わなかったこと以外は実施例1～3と同様にしてTiO₂被膜を形成した。被膜の膜厚を表1に示す。

【0029】また、これらの光触媒タイルについて、メチレンブルーを付着させ、このメチレンブルーの分解量を次の方法により測定することにより光触媒効果を調べ、結果を表1に示した。

【0030】＜メチレンブルー分解試験方法＞タイルに2×2cmの開口部を持つマスクを置き、0.01%濃度のメチレンブルー・エタノール溶液を5マイクロリットル滴下し、乾燥させる。乾燥後、タイルを照明室に入れ、光を照射する。光源はBLBランプを用い、光の照射量は、試験片表面で2.0mW/cm²のUV強度とする。タイル表面のメチレンブルー残存量を、分光光度計を用い青色光の反射率として経時的に計測し、初期量の1/2となるまでの時間をメチレンブルー半減期として求める。

【0031】

【表1】

| 例 | | TiO ₂ 光触媒性被膜の厚み(μm) | メチレンブルー分解試験による半減期(min) |
|-----|---|--------------------------------|------------------------|
| 実施例 | 1 | 0.8 | 10 |
| | 2 | 1.0 | 5 |
| | 3 | 1.2 | 3 |
| | 4 | 1.0 | 3 |
| | 5 | 1.2 | 3 |
| | 6 | 1.4 | 3 |
| 比較例 | 1 | 0.4 | メチレンブルー分解認められない |
| | 2 | 0.6 | メチレンブルー分解認められない |
| | 3 | 0.8 | 180 |

【0032】表1の通り、本発明例によると膜厚の大きな光触媒活性の高いTiO₂被膜を高成膜速度にて形成することができる。

【0033】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の光触媒タイルの製造方法及び装置によれば、光触媒性能に優れ、汚れ防止ないし自己浄化作用等に優れた十分な膜厚の光触媒被膜を有したタイルを効率良く製造することができる。

【0034】このような本発明の光触媒タイルは、各種内外装用建材として有効に利用することができ、その表面を長期に亘り、清浄かつ美麗に保つことができる。

【図面の簡単な説明】

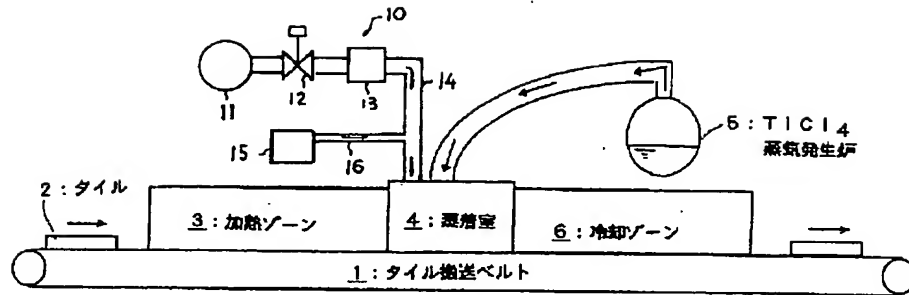
【図1】本発明に係るCVDによるTiO₂蒸着膜の形成方法を説明する系統図である。

【図2】従来例に係るCVDによるTiO₂蒸着膜の形成方法を説明する系統図である。

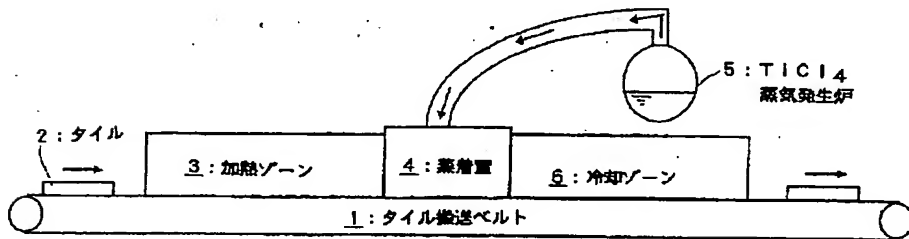
【符号の説明】

- 1 タイル搬送ベルト
- 2 タイル
- 3 加熱ゾーン
- 4 蒸着室
- 5 TiCl₄蒸気発生炉
- 6 冷却ゾーン
- 10 空気供給装置
- 11 エアポンプ
- 12 流量調節弁
- 13 流量計
- 14, 16 ダクト
- 15 水蒸気発生器

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 新開 誠司
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 西山 英之
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 森 稔勝
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 大貫 徹
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

Fターム(参考) 2K009 BB02 CC03 DD03 DD09 EE02

THIS PAGE BLANK (USPTO)